P. 5.293
~~P. 30.9..~~
(1880) 6

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE

L'INULINE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le samedi 21 février 1880.

Pour obtenir le diplôme de Pharmacien de première classe

PAR

Henri LESCŒUR

Né à Dijon (Côte-d'Or), le 24 septembre 1848

Licencié ès-sciences physiques et licencié ès-sciences mathématiques

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS — BIBLIOTHÈQUE

PARIS

ALPHONSE DERENNE

BOULEVARD SAINT-MICHEL, 52

1880

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MM. Chatin, Directeur.
Bussy, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. Chatin, Directeur.
Jungfleisch, Professeur.
Bourgoin, Professeur.

PROFESSEURS

MM. Chatin	Botanique.
Milne-Edwards	Zoologie.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.
Bouis	Toxicologie.
Baudrimont	Pharmacie chimique
Riche	Chimie inorganique.
Le Roux	Physique.
Jungfleisch	Chimie organique.
Bourgoin	Pharmacie galénique

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

CHARGÉS DE COURS

MM. Personne, Chimie analytique.
Bouchardat, Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. Berthelot.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. G. Bouchardat.
J. Chatin.
Beauregard.
MM. Chastaing.
Prunier.
Quesneville.

M. CHAPELLE, *Secrétaire*.

BIBLIOTHÈQUE — ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE L'INULINE



Parmi les substances congénères de l'amidon, l'une des plus importantes est certainement l'inuline. Semblable à la matière amylacée, elle s'accumule dans certains organes des végétaux et y demeure comme une réserve employée au moment de la végétation à la nourriture des jeunes pousses. La composition élémentaire, la plupart des propriétés physiques et chimiques rapprochent encore l'inuline de l'amidon, et bien qu'il existe entre ces deux substances des différences de plusieurs sortes, comme on le verra dans la suite de ce travail, on peut affirmer qu'il y a la plus grande analogie entre elles, soit dans leur fonction chimique, soit dans le rôle qu'elles jouent dans la physiologie végétale.

Il semble donc que les mêmes raisons qui ont fixé d'une manière si sérieuse l'attention des chimistes et des naturalistes sur l'amidon, auraient dû attirer également leurs recherches sur l'inuline. L'histoire chimique de ce principe immédiat laisse cependant beaucoup à désirer. Les renseignements qu'on puise dans les auteurs sont incomplets, souvent contradictoires. C'est ce qui m'a déterminé à chercher dans une monographie à fixer l'état exact de nos

connaissances sur ce sujet et à éclaircir quelques-uns des points qui m'ont semblé obscurs.

Valentin Rose, en étudiant la racine d'aunée (*Inula Helenium, Lin.*) isola en 1804 une substance qu'il regarda comme nouvelle et à laquelle Thomson donna le nom d'inuline. On retira plus tard des tubercules de dahlia une matière qui reçut le nom de dahline et qui fut ensuite trouvée identique avec l'inuline.

On a depuis extrait l'inuline des racines de topinambour (*Helianthus tuberosus, Lin.*), de pyrèthre (*Anthemis Pyrethrum, Lin.*), de chicorée (*Cichorium Intybus, Lin.*), de caméléon blanc (*Atractylis gummifera, Lin.*) et de celles de beaucoup de plantes de la famille des composées.

L'inuline a été signalée dans les bulbes du colchique d'automne (*Colchicum Autumnale, Lin.*), dans les racines du trèfle d'eau (*Menyanthes Trifoliata, Lin.*), et dans la manne d'eucalyptus dermosa.

L'inuline existerait, d'après Soubeyran, dans le lichen d'Islande (Cetravia Islandica). Je n'ai pu pour mon compte en extraire de ce végétal. J'en ai retiré seulement de la lichenine précipitable par le sous-acétate de plomb et ne bleuissant pas par l'iode et une autre matière amylacée non précipitable par le sous-acétate de plomb et bleuissant par l'iode, qui a la plupart des caractères de l'amidon.

Quelques travaux ont été faits sur la nature chimique de l'inuline. Gauthier de Claubry, Payen, Braconnot, Bouchardat, Parnell, Crookwit, Mulder, Voskresensky, Du-

brunfaut, Schützenberger, Ferrouillat et Savigny, Béchamp, etc. s'en sont occupés. Mais les travaux de ces divers savants offrent des lacunes, des contradictions qu'il importe de faire disparaître.

C'est ainsi que les premiers observateurs avaient signalé l'inuline comme se transformant très rapidement par l'ébullition en un sucre lévogyre, tandis que nous savons maintenant que cette transformation ne s'effectue qu'après un temps fort long.

On regardait l'inuline comme réduisant le réactif cupropotassique, tandis que cette substance est sans action quand elle est pure. Enfin, les dernières recherches sur ce sujet avaient notablement compliqué la question. On a cru avoir observé pour ce produit préparé avec les tubercules de dahlia, et celui qui provenait des racines d'aunée, des propriétés physiques et chimiques différentes, et l'on a pu ainsi présumer que les inulines de diverses provenances, constitueraient autant d'espèces chimiques distinctes. S'il en est ainsi, les produits de saccharification sont également distincts. Or, c'est le contraire que nous avons observé. Nous avons préparé avec le plus grand soin, et à l'état de pureté, les inulines d'aunée, de dahlia et de chicorée, et après avoir étudié ces substances au point de vue physique et chimique, nous affirmons aujourd'hui contrairement à l'opinion de MM. Ferrouillat et Savigny, l'identité complète de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

Gautier de Claubry. *Ann. de chimie*, t. XCIV, p. 200.

Mulder. *Ann. der chim. und. pharm.*, t. XXVIII, p. 278.

Payen. *Ann. de chim. et de physique*, t. XXVI, p. 102.

Parnell. *Ann. der chim. und. pharm.*, t. XXXIX, p. 213.

Crookwitt. *Ann. der chim. und. pharm.*, t. XLV, p. 184.

Voskresensky, *Journal für praktit. chem.* t. XXXVI.

Bouchardat, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. XXV, p. 274.

Dubrunfaut, *Ibid.*, t. XLVII, p. 803.

Thiraut, *Journ. de pharmacie* (3), t. XXV, p. 205.

Ferrouillat et Savigny, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXVIII, p. 1571 et *Bulletin de la Soc. chim.* t. XIII p. 209 (1869).

Schlossberger, *Ann. de chim. und pharm.*, t. CVII, p. 23.

Schützenberger, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XII, p. 113.

Lescœur et Morelle, *Comptes rendus de l'Acad. des sciences* (1878).

Béchamp, *Soc. pour l'avancement des sciences*, session de 1877.

Préparation. — On peut, comme V. Rose, préparer l'inuline en épuisant les racines d'aunée par l'eau bouillante et abandonnant ensuite la liqueur à elle-même. L'inuline se dépose au bout d'un certain temps. Ou bien on concentre la décoction des racines et on la précipite par l'alcool. On redissoudra le précipité dans l'eau bouillante, on décolorera par le noir animal et on précipitera de nou-

veau par l'alcool qui fournira ainsi de l'inuline plus pure.

On peut l'obtenir avec les dahlias par le procédé même qui sert à extraire l'amidon des pommes de terre. Les tubercules de dahlia étant réduits en pulpe et placés sur un tamis très fin, on y dirige un filet d'eau tant qu'il passe un liquide laiteux. L'inuline se dépose alors. On décante l'eau qui surnage et on lave le dépôt plusieurs fois avec de nouvelle eau, jusqu'à ce que le liquide surnageant demeure absolument limpide. Quelquefois l'inuline refuse de se déposer. Cela tient à l'existence simultanée de substances albuminoïdes qu'on doit d'abord coaguler par l'ébullition.

Ce procédé, qui peut également s'appliquer aux autres racines qui contiennent de l'inuline, quoique avec plus de difficulté, donne de l'inuline sensiblement plus pure et plus blanche que la première méthode de préparation. En effet l'inuline s'altère rapidement dans l'action simultanée de la chaleur et de l'eau chargée de principes extractifs.

Voskresensky qui a fait cette observation, a indiqué comme meilleur le procédé suivant :

On fait bouillir la racine pendant une heure avec de l'eau. On filtre la solution chaude et l'on ajoute de l'acétate de plomb au liquide afin de précipiter des matières étrangères qui se sont dissoutes en même temps que l'inuline. Le liquide filtré est dépouillé de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporé rapidement, jusqu'à ce qu'une pellicule commence à se former à la surface ; l'inuline se dépose alors par le refroidissement à l'état pulvérulent. On la redissout dans un peu d'eau et l'on précipite par l'alcool fort.

Si l'on ne consultait que les résultats obtenus par Voskresensky, on devrait conclure que ce procédé est le plus

défectueux de tous. En effet les nombres trouvés par ce chimiste dans l'analyse de ses produits s'écartent beaucoup de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, seule acceptable pour l'inuline. Sa méthode de préparation est donc loin d'être parfaite.

On peut en effet lui faire les objections suivantes :

1° Loin de se mettre à l'abri des causes d'erreurs signalées dans les procédés qui précèdent, il soumet l'inuline à une ébullition prolongée, d'abord avec la dissolution chargée de principes extractifs, puis avec de l'acide acétique étendu provenant de la décomposition de l'acétate de plomb; c'est-à-dire aux conditions mêmes où elle s'altère le plus.

2° Enfin ce procédé exige l'emploi d'une quantité énorme d'acétate de plomb pour précipiter les matières gommeuses et autres qui se dissolvent en même temps que l'inuline.

Nous nous sommes pourtant assuré que ce procédé modifié comme il suit pouvait fournir de l'inuline bien blanche et bien pure, répondant comme l'analyse l'a prouvé, à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. On se débarrasse d'abord des matières étrangères solubles par des lavages à l'eau froide comme dans le procédé qui suit. Cette simple opération, exécutée tout d'abord, économise considérablement la quantité d'acétate de plomb employée, et permet de réduire beaucoup les causes d'altération de l'inuline, puisque la solution est dès le début débarrassée de la presque totalité des principes extractifs. Enfin la dernière évaporation se faisait dans le vide à basse température.

Mais voici le procédé le meilleur pour exécuter cette préparation. La racine d'aunée ou mieux de chicorée est mise à macérer avec de l'eau froide. On change à plusieurs reprises ce liquide après qu'il s'est chargé des principes solu-

bles, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus ou précipite à peine par le sous-acétate de plomb.

On réduit alors la racine en pulpe, ce qui est devenu très facile, et on la met en digestion avec un lait de chaux. On exprime alors dans un nouet et l'on dirige à travers la liqueur un courant d'acide carbonique. Le précipité au bout de 24 heures est formé de carbonate de chaux et d'inuline. On le recueille sur un filtre et l'on épuise par l'eau bouillante. L'inuline se dissout seule et se précipite par le refroidissement. Les eaux mères et les eaux de lavage évaporées fournissent une nouvelle quantité d'inuline moins pure.

Ce procédé, d'exécution facile, économique, permet de retirer l'inuline des racines qui en contiennent : c'est à lui qu'il faudrait s'adresser si l'on avait jamais besoin de préparer industriellement cette substance.

On obtient ainsi de 12 à 13 0/0 environ d'inuline avec la racine d'aunée sèche. Mais c'est avec la chicorée que l'on obtient le rendement le plus avantageux. Cette racine donne de 15 à 18 0/0 d'inuline d'une blancheur et d'une pureté parfaites.

Rien n'empêche, du reste, les chimistes qui veulent encore une garantie de plus, de redissoudre le produit précédent dans l'eau bouillante et de précipiter par l'alcool fort.

Composition centésimale de l'inuline. — Il semble qu'il ne devrait pas y avoir de divergence entre les chimistes sur le point de savoir quelle est la composition élémentaire de l'inuline. Cependant les analyses suivantes montrent qu'on n'est pas tout à fait d'accord :

	Théorie		Mulder		Parnell		Crookwitt		Voskresencky		Dubrunfaut
			Inuline d'Aunée desséchée à 120°	Inuline de pissenlis desséchée à 120°	Inuline de dahlia	Inuline de dahlia	Inuline de dahlia séchée à 120°-140°	Inuline d'Aunée séchée à 130°	Inuline de chicorée séchée à 100°-120°	Inuline de pissenlis	Moyenne de trois analyses
C^{12}...	72	44,44	44,1	44,4	43,4	43,5	43,4	43,8	52,4	49,6	44,32
H^{10}...	10	6,17	6,2	6,3	6,3	6,5	6,2	6,2	6,9	6,9	6,18
O^{10}...	80	49,39	49,7	49,3	50,3	50,0	50,4	50,0	40,7	43,5	49,50
	162	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Les analyses de Mulder, Parnell, Crookwitt, et Dubrunfaut se confondent sensiblement et conduisent à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. Les résultats de Voskresensky au contraire indiquent beaucoup plus de carbone et d'hydrogène que n'en comporte la théorie. Pour ce chimiste, les autres nombres obtenus correspondraient non à l'inuline, mais au produit de l'oxydation de cette substance sous l'influence de la chaleur et de l'eau.

Les analyses de Voskresensky sont entachées d'erreur évidente, car elles ne conduisent à aucune formule acceptable. Nous nous sommes assuré du reste que l'inuline préparée par le procédé de ce chimiste et, par surcroît de précaution, évaporée à basse température dans le vide et desséchée par une longue exposition à la température ordinaire sous une cloche sur de l'acide sulfurique, présentait la composition théorique :

	Théorie		I. D'aunée	I. De chicorée
C^{12}	72	44,44	44,7	44,66
H^{10}	10	6,17	6,25	6,34
O^{10}	80	49,39	49,05	49,00
	162	100,00	100,00	100,00

L'inuline a donc même composition centésimale que l'amidon. La formule est $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou un multiple. Nous chercherons plus tard à déterminer ce dernier point.

Propriétés physiques. — L'inuline, avant d'être parfaitement sèche, se présente sous la forme d'une matière cornée et diaphane. Par la dessication elle prend l'aspect opaque de l'amidon en aiguilles, et se laisse alors facilement réduire en une poudre blanche, ténue, douce au toucher comme la fécule.

L'inuline examinée au microscope offre des grains lenticulaires plus ou moins gros suivant les conditions où ils se sont précipités. Ils sont généralement plus petits que les grains de fécule. Mais ils peuvent en atteindre le diamètre quand la précipitation se fait lentement dans des solutions concentrées [Inuline, 5 gram. Eau, 100 gram. Alcool à 85°, 300 gram.]. Ils présentent ordinairement un contour obscurément polygonal, déformation résultant probablement de leur pression réciproque. Ils n'offrent aucun indice de la double réfraction si sensible pour l'amidon.

Ces granules se conservent inaltérés dans l'alcool concentré, mais se divisent en particules beaucoup plus petites dans l'eau et dans l'alcool faible.

Ces caractères méritent d'être notés, car en l'absence des réactions colorées, qui servent si facilement aux naturalistes à reconnaître la fécule, ils permettront de déceler facilement et rigoureusement la présence de l'inuline.

Voici comme il conviendra d'opérer pour rechercher cette substance dans un végétal. On épuisera par de l'eau bouillante, et le liquide filtré sera additionné d'alcool. Le

précipité examiné à un fort grossissement devra présenter les caractères signalés plus haut.

Il est facile de constater ainsi que, quelle que soit l'origine de l'inuline employée, l'aspect des granules, leur dimension, leur action sur la lumière polarisée, n'ont pas varié.

La densité de l'inuline hydratée, telle qu'elle se présente par simple dessication à l'air humide, a été trouvée D=1,361. — Elle correspond alors à peu près à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, $3/2H^{2}O^{2}$. La densité de l'inuline anhydre est 1,462.

L'inuline est sans odeur, ni saveur, fort soluble dans l'eau chaude à laquelle elle communique non la consistance de l'empois, mais seulement une apparence un peu mucilagineuse. Elle est peu soluble dans l'eau froide qui en prend seulement 2 0/0 environ à 20° et 0,5 0/0 à 10°.

Chose remarquable, la solution d'inuline saturée à chaud étant refroidie demeure limpide un temps plus ou moins long, 12 ou 24 heures, si la solution n'est pas trop concentrée, et même l'eau qui surnage le précipité contient encore 4 à 5 0/0 d'inuline. Il y a là comme une espèce de sursaturation, et ce n'est qu'après un temps plus ou moins long que toute l'inuline en excès se précipite.

Dans le même ordre de faits, M. Bouchardat a fait remarquer que, bien que l'eau distillée dissolve à peine 2 0/0 d'inuline de dahlia, le suc exprimé des tubercules de cette plante en contient en dissolution plus de 12 0/0 qui se dépose en partie après l'expression.

On s'explique maintenant facilement les différences qui

existent entre les nombres qui expriment d'après les divers expérimentateurs la solubilité de l'inuline.

Mais la propriété physique la plus intéressante est sans contredit l'action que l'inuline exerce sur la lumière polarisée. Sa dissolution interposée fait tourner à gauche le plan de polarisation ; les auteurs sont d'accord sur ce point. Mais où la divergence commence, c'est dans la détermination même de ce pouvoir rotatoire, et l'on trouve pour exprimer cette constante les nombres les plus variables.

Bouchardat indique $[\alpha] = -26°,16$ et ce même nombre aurait été retrouvé par Ferrouillat et Savigny pour l'inuline de dahlia. Dubrunfaut donne $[\alpha]_r = -34°,42$ et $[\alpha]j = -44°,9$. O. Popp $[\alpha] = 34°,4$. Béchamp $[\alpha] = -42°$. — On croyait même avoir relevé des différences dans le pouvoir rotatoire des inulines de diverses provenances. On s'appuyait là-dessus pour en faire des espèces chimiques distinctes. Plusieurs chimistes attribuaient un pouvoir rotatoire $[\alpha] = -26°$ à l'inuline de dahlia et $[\alpha] = -32°$ pour celui de l'inuline d'aunée.

Assurément pour des substances bien déterminées un écart de 6° dans le pouvoir rotatoire serait un caractère différentiel de grande importance, mais ici cette donnée perd toute valeur en présence de l'incertitude qui paraît s'attacher à la détermination du pouvoir rotatoire moléculaire de l'inuline. Observons, en effet, qu'en dehors des conditions de pureté du produit et d'exactitude de l'opérateur communes à toute détermination de ce genre, il y a ici des difficultés spéciales provenant de ce que la substance est presque insoluble à froid.

Si l'on examine, en effet, la formule :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{2} \frac{V}{P}$$

qui donne le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]$ en fonction de la déviation angulaire observée, du poids de la substance active P et du volume V de la dissolution, celle-ci étant observée sous une longueur de 2 décimètres, on voit que l'erreur ε commise dans la lecture est multipliée par le facteur $\frac{V}{P}$

$$E = \frac{\varepsilon}{2} \frac{V}{P}$$

Plus le diviseur P est grand par rapport à V, c'est-à-dire plus la solution employée est concentrée et plus l'erreur E qui porte sur $[\alpha]$ est petite. Il y a donc intérêt à se servir autant que possible de solutions saturées. Dans ce cas, en désignant par S la solubilité de la substance dans l'eau à la température de l'expérience, on a

$$E = \frac{\varepsilon}{2} \frac{1}{S}$$

ce qui montre que l'erreur est en raison inverse de la solubilité.

Nous avons donc repris cette détermination du pouvoir rotatoire de l'inuline en nous entourant des plus grandes précautions, notamment en n'employant que de l'inuline bien pure et parfaitement desséchée par un long séjour dans le vide. De plus, afin de rendre le facteur $\frac{1}{S}$ aussi petit que possible, nous avons observé des solutions chaudes et concentrées.

Dans ces conditions, nous avons trouvé des nombres variant entre 36° et 37° pour toutes les inulines que nous

avons examinées, sans qu'il nous ait été possible de trouver de différence constante entre les produits de diverses provenances.

Voici, par exemple, le résultat obtenu avec trois échantillons préparés simultanément dans des conditions aussi identiques que possible.

Inuline de chicorée $[\alpha]_D = -36°,18'$

Inuline d'aunée $[\alpha]_D = -36°,56'$

Inuline de dahlia $[\alpha]_D = -36°,57'$.

En résumé les inulines de diverses provenances ont même pouvoir rotatoire. Cette valeur unique, en prenant la moyenne d'un grand nombre de déterminations, peut être fixée à :

$$[\alpha]_D = -36°,30' \text{ environ (1).}$$

(1). Pour rendre ces résultats rigoureux il faut prouver que le pouvoir rotatoire de l'inuline ne varie ni avec la dilution, ni avec la température. C'est ce que l'expérience a démontré :

I. — On a dissous 4 gr. 944 d'inuline dans 100 c. c., puis on a étendu successivement à 2 v., 3 v., etc. et l'on a observé au polarimètre après chaque dilution :

	Déviation observée	Théorie
4 gr. 944 dans 100 cc.	3°,31′	
200 cc.	1°,47′	1°,46′
400 cc.	0°,52′	0°,52′
800 cc.	0°,27′	0°,26′

Donc la dilution n'a aucun effet sensible.

II. — On a dissous 5 gr. d'inuline dans 125 cc. et l'on a observé la déviation au polarimètre à diverses températures.

18°	2°,48′
28°	2°,50′
43°,5	2°,50′
53°	2°,50′
12°	2°,48′

Ce qui donne un pouvoir rotatoire sensiblement constant et indépendant de la température.

Les déterminations ont été faites au moyen du polarimètre à pénombres, construit par Laurent.

Propriétés chimiques. — L'inuline abandonnée à l'air humide à la température ordinaire prend une composition répondant à peu près à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}, \frac{3}{2}H^2O^2$. D'après quelques chimistes, un séjour prolongé à 10° sous une cloche avec de l'acide sulfurique l'amènerait à l'état d'hydrate stable $C^{12}H^{10}O^{10}, \frac{1}{2}H^2O^0$, ce qui lui donnerait la composition centésimale du sucre de canne. Pour moi, j'ai toujours trouvé que l'inuline abandonnée un temps suffisant sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, de même que lorsqu'on la place à l'étuve, prend la composition $C^{12}H^{10}O^{10}$ qui en fait un isomère de l'amidon. L'inuline anhydre ainsi obtenue est très-avide d'eau.

On peut la chauffer à 180° sans l'altérer ou lui faire perdre une nouvelle proportion d'eau. Au-delà de ce terme l'inuline jaunit. Elle entre en fusion vers 190° (Dubrunfaut) et il y a altération évidente avec légère perte de poids. A 254° l'inuline perd de l'eau et se transforme en produit soluble dans l'eau, pyro-inuline, doué d'une saveur sucrée. Ce ne serait pas là un composé défini, mais un mélange. En effet, la solution concentrée, traitée par l'alcool à 90° centésimaux, se sépare en deux produits, l'un, précipité lévogyre, pourrait bien être la modification soluble de l'inuline ; l'autre produit, soluble dans l'alcool et dans l'eau, dextrogyre, surnage par suite le précipité, et paraît être un mélange de sucre d'inuline déviant à gauche et d'une nouvelle substance dextrogyre. On peut, en effet, séparer cette dernière substance en détruisant la lévulose

par fermentation. On l'a nommée inulosane. Son pouvoir rotatoire est

$$[\alpha] = +30°,5.$$

A la distillation sèche de l'inuline, on obtient de l'acide acétique coloré en brun, mais sans matières huileuses. Jetée sur un charbon allumé, elle répand l'odeur du sucre qui brûle.

On a depuis longtemps observé que l'inuline chauffée à 100°, en solution dans l'eau se transformait en un glucose lévogyre fermentescible. Mais contrairement à l'opinion des premiers auteurs il faut un temps fort long pour que cette transformation soit complète quand on emploie l'eau pure.

Il y aurait même un dédoublement intermédiaire. On pourrait retirer de la solution d'inuline bouillie longtemps deux substances, l'une soluble dans l'alcool à 94° centésimaux (probablement lévulose), l'autre insoluble (lévuline).

Cette substance, cristallisable dans certaines circonstances et très soluble dans l'eau, réduit le réactif cupro-potassique. Son pouvoir rotatoire est lévogyre.

$$[\alpha] = 52°,3.$$

Les analyses de ce produit desséché à l'air, à la température ordinaire et à l'étuve à 130°, conduisent aux formules

$$C^{12}H^{10}O^{10}C^{12}H^{10}O^{10} + \tfrac{3}{2}H^2O^2.$$

Sous l'influence des acides énergiques étendus le pouvoir rotatoire de l'inuline reste gauche ; mais il augmente d'intensité. Elle se transforme en effet dès la température

ordinaire en un glucose fermentescible. D'après certains auteurs, il y aurait un produit intermédiaire, une inuline soluble douée du même pouvoir rotatoire que l'inuline elle-même.

La saccharification de l'inuline est très rapide sous l'influence simultanée des acides étendus et d'une température de 100°. Le sucre qui se forme ainsi est incristallisable et lévogyre, comme l'a montré M. Bouchardat. Il aurait pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et serait identique au sucre incristallisable de fruit et au glucose lévogyre du sucre interverti. Il se prête sans intermédiaire au dédoublement alcoolique.

J'ai obtenu avec le sucre d'inuline et le chlorure de calcium un composé cristallisable, un peu soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer en petites paillettes par le refroidissement. Ce composé, auquel l'analyse assigne la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, CaCl, cristallise à la longue dans la solution d'inuline saccharifiée par l'acide sulfurique et neutralisée par du carbonate de chaux.

	Théorie		I	II	III
C^{12}	72	30,57	28,64		
H^{12}	12	5,10	4,88		
O^{12}	96	40,76			
Ca	20	8,50		8,05	
Cl	35,5	15,07			14,49
	235,5	100,00			

L'existence d'un composé semblable préparé au moyen du sucre interverti serait un argument de plus en faveur de l'identité des deux lévuloses.

Quoi qu'il en soit la rotation de l'inuline augmente beaucoup par la saccharification. — Elle s'élève à $\frac{5}{2}$ de la valeur

primitive quand la transformation est complète. — L'inuline éprouve dans cette réaction une contraction sensible, analogue à celle qui se produit dans l'interversion du sucre de canne.

L'inuline peut former avec les acides des combinaisons comparables à de véritables éthers. M. A. Béchamp a préparé un dérivé nitré de l'inuline. Ce composé d'abord en consistance pâteuse devient dur quand on le dessèche sur l'acide sulfurique. Sa formule est :

$C^{12}H^{4}O^{4}$ $(AzO^{5}, HO)^{3}$ Inuline trinitrique

$C^{24}H^{8}O^{8}$ $(AzO^{5}, HO)^{6}$ Inuline hexanitrique

Suivant que l'on adopte pour formule de l'inuline $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou une formule double. En solution éthero-alcoolique l'inuline trinitrée est dextrogyre.

$$[\alpha]=13^{d},6$$

Soumis à l'action de l'eau de baryte ce corps se décompose. Il se fait du nitrate de baryte sans que l'inuline se régénère. Le produit organique obtenu dans ces circonstances est lévogyre. Il n'a pas été étudié.

L'acide nitrique concentré dissout l'inuline ; l'eau ne précipite pas cette dissolution. Chauffée elle donne de l'acide oxalique, probablement de l'acide saccharique, mais pas d'acide mucique.

L'inuline se dissout en brun dans l'acide sulfurique concentré. Ni l'eau, ni l'alcool ne précipitent cette solution, mais bien l'ammoniaque. A chaud elle se carbonise. L'acide chlorhydrique, l'acide acétique ne dissolvent pas l'inuline. Mais avec l'acide acétique anhydre l'inuline donne des dérivés analogues aux éthers.

M. Schützenberger dans une étude sommaire de l'action de l'acide acétique sur ce corps, fut conduit à l'éloigner de l'amidon, de la dextrine, de la cellulose pour le mettre dans une classe à part.

Ce travail fut repris et poursuivi par deux de ses élèves, MM. Ferrouillat et Savigny. Ces chimistes ayant préparé l'inuline avec la racine d'aunée et les tubercules de dahlia trouvèrent à ces deux produits des pouvoirs rotatoires très différents. Ceci nous porte à penser que leur matière était impure, et doit nous mettre en garde contre l'exactitude de leurs résultats.

Ils trouvèrent en effet des dérivés acétiques différents avec l'inuline de dahlia et celle de chicorée :

Avec l'inuline de dahlia, ils préparèrent :

1° L'inuline triacétique (1) $C^{24}H^{14}O^{14}$ $(C^4H^4O^4)^3$
2° L'inuline tétracétique $C^{24}H^{12}O^{12}$ $(C^4H^4O^4)^4$
3° L'inuline hexacétique $C^{24}H^{12}O^{12}$ $(C^4H^4O^4)^6$

Avec l'inuline d'aunée :

1° L'inuline triacétique $C^{24}H^{14}O^{14}$ $(C^4H^4O^4)^3$
2° L'inuline pentacétique $C^{24}H^{10}O^{10}$ $(C^4H^4O^4)^5$
3° L'inuline heptacétique $C^{24}H^6O^6$ $(C^4H^4O^4)^7$.

Nous avons repris ces recherches, et nous nous sommes convaincu que les résultats précédents sont erronés. Les dérivés acétiques obtenus avec les inulines provenant de l'aunée, du dahlia ou de la chicorée sont identiques pourvu qu'ils soient préparés dans les mêmes circonstances.

I. — On a chauffé à l'ébullition pendant 1/4 d'heure dans un ballon ouvert 1 p. d'inuline, 1 p. d'acide acétique anhydre et 2 p. d'acide acétique monohydraté, le pro-

1. On adopte ici pour formule de l'inuline $C^{24}H^{20}O^{20}$.

duit de cette réaction est soluble dans l'eau, mais en partie précipitable par l'éther.

Le produit précipité par l'éther a été saponifié par une quantité connue de solution alcaline en excès. On a trouvé ainsi qu'il contenait 42,1 0/0 de $C^4H^4O^4$, ce qui s'accorde avec la formule de l'inuline triacétique.

$$C^{24}H^{14}O^{14}(C^4H^4O^4)^3.$$

L'éther retient un composé soluble qu'on obtient par l'évaporation. Il contient 50,2 0/0 de $C^4H^4O^4$ ce qui s'accorde le mieux avec la formule de l'inuline tétracétique.

$$C^{24}H^{12}O^{12}(C^4H^4O^4)^4.$$

II. — On a chauffé dans un ballon à l'ébullition pendant 1/4 d'heure 1 p. d'inuline et 2 p. d'acide acétique anhydre. Le produit de la réaction contient 49,8 0/0 d'acide acétique. C'est encore de l'inuline tétracétique.

III. — On a chauffé à l'ébullition pendant une 1/2 heure 1 p. d'aunée et 3 p. d'acide acétique anhydre. Le produit obtenu renferme 55,9 0/0 d'acide acétique, ce qui correspond à l'inuline pentacétique.

$$C^{24}H^{10}O^{10}(C^4H^4O^4)^5.$$

IV. — Enfin en chauffant l'inuline à 160° pendant 6 heures avec 3 p. d'acide acétique anhydre, on obtient un produit gommeux contenant entre 48 et 49 0/0 d'acide acétique. Ce sont là probablement des dérivés provenant d'une modification plus avancée de l'inuline et dont l'étude reste à faire. Mais ce qu'il importe de noter, c'est que ces dérivés, aussi bien que ceux qui précèdent, sont identiques quelle que soit l'inuline employée.

Les solutions alcalines dissolvent l'inuline à froid. Ce n'est

pas là une simple dissolution, mais bien une combinaison où l'inuline, semblable au glucose, au sucre de cannes, etc., joue le rôle d'acide.

Voici comment on peut isoler ce composé. L'inuline est dissoute dans une solution de soude ou de potasse. On ajoute alors de l'alcool. Il se produit un précipité visqueux qui s'attache aux parois du vase et qui, abandonné à la dessication, prend bientôt l'aspect d'une masse gommeuse, amorphe, transparente. Enfin elle se fendille et se laisse facilement réduire en une poudre jaunâtre, attirant l'humidité de l'air, très soluble dans l'eau à laquelle elle communique une réaction alcaline.

L'inulinate de soude a été analysé au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique. Il contient 9,02 0/0 de soude. Pour la formule $C^{24}H^{18}O^{18}.NaO.HO$, il faudrait 8,95.

Le pouvoir rotatoire de l'inulinate de soude est environ :

$$[\alpha]_D = -33^\circ.$$

On a préparé également un inulinate de chaux en dissolvant l'inuline dans un lait de chaux filtrant et précipitant par l'alcool. On a trouvé 9,40 0/0 de chaux. Pour la formule $C^{24}H^{18}O^{18},CaOHAaOHO0$, il faudrait 8,16 seulement.

L'inuline joue ici le rôle d'acide faible et ces composés sont peu stables. Les acides les moins énergiques remettent l'inuline en liberté. Ainsi il suffit de diriger un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un inulinate pour en reprécipiter l'inuline parfaitement pure. L'addition seule d'une grande quantité d'eau suffit à les décomposer partiellement. L'alcool alors précipite non de l'inulinate, mais un mélange d'inulinate et d'inuline s'éloignant plus ou moins de la composition théorique.

Encore ici on a observé que les produits préparés en partant de l'aunée, de la chicorée ou du dahlia se comportaient d'une façon identique.

On peut préparer avec la dextrine des composés correspondants. Pour cela on prépare de la dextrine pure en précipitant plusieurs fois par l'alcool le produit du commerce. Puis on la dissout dans la potasse et l'on précipite par l'alcool. La masse visqueuse ainsi précipitée, desséchée contient 7,75 0/0 de soude ce qui correspond à la formule,

$$C^{24}H^{18}O^{18}(Na\,O,HO).$$

Ce produit ressemble pour l'aspect à la gomme arabique, mais il est dextrogyre.

On pourrait rapprocher les combinaisons formées par les alcalis avec la dextrine et l'inuline des gummattes alcalins qui constituent la gomme arabique, ce qui conduirait à réunir dans un même groupe la dextrine, l'inuline et l'arabine.

La diastase ne modifie pas le pouvoir rotatoire de l'inuline.

Les globules de levûre de bière, non lavés, déterminent dans une solution d'inuline des traces de fermentation alcoolique. Quand ils sont bien lavés, ils ne produisent plus dans cette solution ni dégagement d'acide carbonique, ni formation d'alcool. Ces effets contradictoires s'expliquent facilement, comme l'a fait voir M. Bouchardat. L'inuline par elle-même en effet, ne peut subir la fermentation alcoolique. Quand elle est mêlée avec de la levûre non lavée, imprégnée par conséquent d'un liquide acide, elle se convertit facilement en sucre, qui éprouve la fermentation alcoolique.

Les globules de ferments lavés sont aptes à transformer le sucre de canne en sucre interverti fermentescible directement. Mais il faut l'intervention d'un acide pour faire éprouver la même transformation à l'inuline.

C'est par erreur que les auteurs ont signalé l'action de l'inuline sur le réactif de Barreswill. L'inuline bien pure bouillie avec le réactif cupro-potassique ne donne lieu à aucune réduction. Il en est tout autrement si la solution d'inuline contient des produits de saccharification, qui réduisent énergiquement ce même réactif.

D'après Crookwit, l'inuline posséderait à un haut degré la propriété de réduire à chaud en présence de l'ammoniaque certaines solutions métalliques, par exemple les sels d'argent, de cuivre et même de plomb ; il se produit alors de l'acide formique.

L'oxyde de cuivre ammoniacal dissout l'inuline.

La dissolution dépose au bout de quelque temps un précipité bleu insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, mais soluble dans l'acide nitrique et tartrique.

Le bichlorure d'étain, le tannin, les sels de mercure, de fer, de cuivre, d'or et d'argent, ne précipitent pas la solution d'inuline. Il en est de même de l'acétate et du sous-acétate de plomb; mais on obtient un volumineux précipité lorsqu'on ajoute à ce réactif de l'ammoniaque. Ces précipités ont fourni à l'analyse des quantités variables d'oxyde de plomb. (51,23 — 62,43 — Parnell). (52,07 — 57,87 — 43,92 — 62,14 Crookwit).

L'iode ne colore point l'inuline en bleu ; il ne lui communique qu'une teinte brune fugitive. Le chlore ne la précipite pas de sa dissolution aqueuse.

Equivalent et formule de l'inuline. — Nous savons par l'analyse élémentaire que la composition centésimale de l'inuline est la même que celle de l'amidon, sa formule est donc $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou un multiple. Mais il est difficile de fixer d'une manière précise le poids de sa molécule. La mesure des densités de vapeur, l'analyse de sels bien cristallisés qui servent d'ordinaire à fixer cette constante d'une manière rigoureuse ne peuvent être employés ici. On ne peut donc faire cette détermination avec une entière certitude. Remarquons cependant qu'un certain nombre de raisons militent en faveur de la formule doublée $C^{24}H^{20}O^{20}$.

1° L'action des acides étendus comparable à l'interversion du sucre de canne est exprimée par une formule semblable.

$$C^{24}H^{20}O^{20} + H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

1. Inuline. 2. Lévulose.

2° Les hydrates observés prennent une formule simple

$$C^{24}H^{20}O^{20} + H^2O^2$$
$$C^{24}H^{20}O^{20} + 3H^2O^2.$$

3° Les combinaisons formées avec les acides et les bases, s'expriment de même d'une façon rationnelle.

$$C^{24}H^{14}O^{14}\ (C^4H^4O^4)^3$$
$$C^{24}H^{10}O^{10}\ (C^4H^4O^4)^5$$
$$C^{24}H^{18}O^{18}\ (NaOHO).$$
$$C^{24}H^{18}O^{18}\ (CaOHO).$$

L'inuline existe en abondance dans plusieurs végétaux qui servent à la nourriture de l'homme et des animaux et qui doivent à cette substance leurs propriétés nutritives. C'est évidemment un aliment calorifique ; ingéré il passe



dans le torrent circulatoire, soit à l'état d'inuline soit à l'état de lévulose et y est brûlé. Il vient se placer à côté du sucre et de l'amidon. Mais, chose curieuse, et d'où découleront peut-être des applications thérapeutiques, la combustion de l'inuline s'opère dans l'économie avec la plus grande facilité, bien plus aisément que celle du sucre ou de la fécule. Ainsi M. Bouchardat n'a jamais retrouvé de lévulose dans l'urine de diabétiques nourris avec du sucre de cannes, bien qu'il l'ait cherché à plusieurs reprises. De même l'introduction des végétaux contenant de l'inuline dans le régime des diabétiques n'est pas suivi de l'apparition de sucre réducteur dans les urines, comme elle suit toujours l'ingestion des féculents. De là l'indication de substituer l'inuline à la fécule dans tous les cas où la combustion se fait mal dans l'économie et particulièrement dans la glycosurie. Du reste cette substance pourrait sans doute s'extraire industriellement du topinambour ou de la racine de chicorée. Le traitement par l'emploi d'un lait de chaux et d'un courant d'acide carbonique, selon la méthode que j'ai précédemment indiquée, ne serait ni difficile ni dispendieux, et permettrait d'obtenir ce produit à bas prix et dans un état de pureté suffisant.

Vu	Vu
A. RICHE	Le directeur de l'École de pharmacie
	CHATIN.
	Vu et permis d'imprimer
	Le vice-recteur de l'Académie de Paris
	GRÉARD.



SYNTHÈSES

1. Vinaigre radical.
2. Arséniate de potasse.
3. Iodure de potassium.
4. Cyanure de mercure.
5. Perchlorure de fer.
6. Sirop des cin racines.
7. Emplâtre diachylum gommé.
8. Savon de moelle de bœuf.
9. Petit lait de Weiss.
10. Pommade épipartique verte.



Lescœur

Imp. A. DERENNE, Mayenne. — Paris, boulevard Saint-Michel, 52.